

РАЗРАБОТКА САМОНАСТРАИВАЕМОЙ КАЛИБРОВОЧНОЙ МОДЕЛИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А. Х. Купцов *, О. Г. Карчевская, Т. Е. Крон, Г. А. Корнеева, Е. В. Жмаева

УДК 53.083;665.658;665.612.2;54.057

ООО “Объединенный центр исследований и разработок”,
119333, Москва, Ленинский просп., 55/1, стр. 2, Россия; e-mail: KuptsovAK@rn-rdc.ru

(Поступила 3 декабря 2018)

При исследовании спектров КР систематизированной коллекции ~40 мононенасыщенных олефинов установлены спектральные закономерности и инвариантные соотношения, положенные в основу методики определения общих олефинов (общей ненасыщенности на 100 атомов углерода) и их основных классов в растворах насыщенных углеводородов. Самонастройка модели путем вычисления доли спектрально неразрешаемых C=C компонент по интенсивности сопряженных метильных групп повысила ее точность. По повторяемости, скорости и экономичности анализа КР-методика превосходит стандартные методы газовой и адсорбционной хроматографии и другие современные спектрально-корреляционные методы. Правильность и стабильность показателей повторяемости результатов подтверждена более чем годовыми сериями параллельных сличений данных с полученными известным методом. Показано, что для построения калибровочных кривых в единицах количества C=C-связей на 100 атомов углерода достаточно пяти типов олефинов в модельных растворах в парафинах. Указанные единицы позволяют пересчитывать данные в йодную шкалу и унифицировать калибровочную модель для различных фракций вне зависимости от длины углеводородных цепей. КР-методика может быть расширена для анализа других смесей неароматических углеводородов и использоваться для удаленного контроля процессов через оптоволоконные кабели в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, олефины, самонастраиваемая модель, контроль процессов.

Based on the systematized collection of the Raman spectra of about 40 monounsaturated olefins, spectral regularities and invariant relations were established that formed the basis of the method for determining total olefins (total unsaturation per 100 carbon atoms) and their main classes in solutions of saturated hydrocarbons. Self-adjusting of the model by calculating the proportion of spectrally unresolvable C=C components with the use of the intensity of conjugated methyl groups increased its accuracy. In terms of repeatability, speed and cost-effectiveness of the analysis, the Raman-method is superior to standard methods of gas and adsorption chromatography and other modern spectral-correlation methods. The accuracy and stability of the results repeatability is confirmed by more than annual series of parallel comparisons with the data of known method. It is shown that five types of olefins in paraffin model solutions are sufficient to construct calibration curves in units of the number of C=C-bonds per 100 carbon atoms. These units allow recalculating data to the iodine scale and unifying the calibration model for different fractions regardless of the length of the hydrocarbon chains. The Raman technique can be extended to analyze other mixtures of non-aromatic hydrocarbons and be used for remote control of processes via fiber optic cables in industrial production.

Keywords: Raman spectroscopy, olefins, self-adjustable model, process control.

RAMAN SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF OLEFINS IN SATURATED HYDROCARBONS AND THE SELF-ADJUSTABLE CALIBRATION MODEL DEVELOPMENT

A. Kh. Kuptsov *, O. G. Karchevskaya, T. E. Kron, G. A. Korneeva, E. V. Zhmaeva (LLC “United R&D Centre”, 55/1, bld. 2, Leninsky Prosp., Moscow, 119333, Russia; e-mail: KuptsovAK@rn-rdc.ru)

Введение. Современные спектральные методы с оптоволоконным вводом излучения для контроля процессов с участием углеводов позволяют обеспечивать технико-экономические преимущества перед традиционными методами как в лабораторных условиях, так и в условиях промышленного производства, что показано в работах [1, 2], в частности, методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [3, 4]. Окупаемость вложений в технологии мониторинга обусловлена, во-первых, исключением брака, быстротой, точностью и стабильностью определения показателей качества, повышением эффективности управления и оптимизации процессов; во-вторых, снижением себестоимости промышленного контроля; в-третьих, конверсией части необходимых затрат на стандартный аналитический контроль в дополнительную капитализацию процессов путем создания новых технических решений и патентов на способы контроля.

Особый интерес вызывает контроль наиболее распространенных по тоннажу процессов с вовлечением реакций по С=C-связям. Одним из богатых источников олефинов может служить “синтетическая нефть”, получаемая конверсией метана и других легких газов по методу Фишера—Тропша [5]. Широко применяемые в исследованиях углеводов методы молекулярной спектроскопии — УФ-вид-ИК поглощения, флуоресценции, КР — перспективны для промышленного контроля процессов благодаря высокой информативности, экономичности, скорости анализа по сравнению со многими традиционными физико-химическими и хроматографическими методами, особенно когда требуется экспресс-определение суммарных структурно-групповых характеристик. Возможность дистанционного контроля ряда продуктовых потоков одним спектрометром через сети специальных оптоволокон делает их привлекательнее, чем методы масс-спектрометрии и ЯМР. Наибольшее распространение для поточного анализа через оптоволокна получили методы спектроскопии составных тонов и обертонов в ближнем ИК диапазоне. Несомненные достоинства этих методов по сравнению с традиционной средневолновой ИК спектроскопией фундаментальных частот — более высокая длина прозрачности оптических волокон (сотни метров против единиц), износостойчивость стеклянных оптических окон против гигроскопичных солевых, реологические преимущества проточных кювет с толстым оптическим слоем (2—12 мм) против тонкого оптического слоя (0.02—0.50 мм), взрывобезопасность в атмосфере производства галогенных ламп против раскаленных керамических источников. Относительно меньшая информативность ближнего ИК диапазона компенсируется применением мультивариативных хемометрических методов обработки данных (хотя для КР-спектрального прогнозирования, например, свойств бензинов также применяют хемометрические модели [6—9]). Основной вклад в первоначальную точность модели вносит точность референтного метода. Недостатком корреляционных моделей на основе референтных данных стандартных методов является ограничение их применимости кругом образцов и условиями измерения, пределы вариативности которых заложены при обучении модели. Изменчивость состава углеводородного сырья и широкие температурные колебания продуктовых потоков приводят к деградации качества корреляционных моделей в процессе их эксплуатации на промышленных площадках. Это делает актуальной разработку прямого метода КР-анализа олефинсодержащих углеводов с целью более надежного и точного количественного экспресс-определения степени ненасыщенности при контроле процессов синтеза, гидрирования, гидроформилирования и др.

В настоящей работе различными методами Фурье-ИК (пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на приставке Avatar Multi-Bounce NATR) и Фурье-КР-спектроскопии исследованы 11 партий образцов синтетических жидких углеводов, полученных по методу Фишера—Тропша (СЖУ ФТ), продукты их гидрирования и гидроформилирования, другие содержащие олефины углеводороды. Изучены гомологические ряды С₆—С₁₂ α-олефинов и олефинов с *цис*- и *транс*-ненасыщенностью во 2-, 3-, 4-положениях, три- и тетразамещенные олефины, серии приготовленных весовым методом их калибровочных растворов в парафинах с различным числом углеродных атомов. Кроме исследования спектров натуральных образцов проведен вычислительный анализ полученных ранее в цифровом формате Фурье-ИК- и Фурье-КР-спектров *цис*-, *транс*-полиоктенамеров, мономеров классов 1.1.1 и 1.1.2 и низкомолекулярных соединений класса 4.4 из электронной коллекции колебательных спектров [10—12]. В качестве растворителей использованы парафины и изопарафины, а также полностью гидрированные СЖУ ФТ.

Эксперимент. Спектры КР зарегистрированы с помощью модуля Фурье-КР-спектрометра Nexus (Thermo-Nicolet, США) по схеме рассеяния 180° при возбуждении излучением YVO₄:Nd-лазера на λ = 1064 нм (9398 см⁻¹) мощностью до 2.5 Вт с использованием InGaAs-детектора. Для измерений КР-спектров использован спектрометр DXR (Thermo-Nicolet, США) при возбуждении лазерным из-

лучением на $\lambda = 780$ нм, с дифракционной решеткой 1800 штр/мм, а также входными щелевыми апертурами шириной 25 и 50 мкм и спектральным разрешением 2—5 см^{-1} . Для дистанционных измерений применялся 5-м оптоволоконный кабель с зондом регистрации ретро-рассеяния модели RPL780/12-5 с фокусным расстоянием 5 мм и числовой апертурой 0.4. Общее время измерения КР-спектра <5 мин, Фурье-КР-спектра ~20 мин.

Структурированная полоса валентных С=C-колебаний с двумя низкочастотными плечами в интервале 1710—1610 см^{-1} разложена на три компоненты, структурированная полоса деформационных $\text{CH}_{2,3}$ -колебаний — на четыре компоненты. Сначала выполнялись линеаризация и вычитание базовой линии. КР-спектры аппроксимированы сверткой функций Гаусса и Лоренца. Фиттинг параметров компонентных полос проведен с использованием программ оптимизации, входящих в пакет прикладных программ Omnic к спектрометру Thermo-Nicolet, США.

Результаты и их обсуждение. СЖУ ФТ, характеризующиеся высоким (до 60 мас.%) содержанием и разнообразием олефинов в смеси парафинов и изопарафинов, представляли сложность в определении общей ненасыщенности (общих олефинов) стандартными хроматографическими методами (ASTM D1319, D6839 и D5134) и методом определения йодных чисел (ГОСТ 2070), которые показали значительные расхождения ([3], табл. 1), что послужило одной из причин разработки метода КР без корреляции со стандартными методами.

Т а б л и ц а 1. Данные различных методов анализа доли (мас.%) олефинов в СЖУ ФТ №5

ASTM D 5134	ГХ, метод нормализации	ASTM D1319	ГОСТ 2070	Гидрирование/ГХ (катализатор Pd/C)
36.8	37.6	59.7	17.1	47.8

Хемометрические модели по первой производной КР-спектров на основе весовых калибровочных модельных смесей показали несколько лучшую относительную точность ~3—4 %, но, так же как и корреляционные модели в ближней ИК области, оказались неустойчивыми за пределами обучающих фракций и нуждались в коррекции при смене партии сырья. Для разработки самонастраиваемой модели количественно исследованы цифровые КР-спектры широкого круга олефинов.

В спектрах КР СЖУ ФТ в области валентных С=C-колебаний (рис. 1) видны сложная трехкомпонентная структура полосы 1690—1630 см^{-1} и ее подобие трехкомпонентным полосам КР нефтепродуктов. Корреляции частот С=C-колебаний с типом замещения и положением С=C-связи известны из [13] и показаны на рис. 1, вставка. Спектр 1 относится к фракции от начала кипения (нк) до 140 °С (по которым разрабатывалась методика определения олефинов), спектр 5 — к фракции от 140 °С до конца кипения (кк). Спектр 5 в диапазоне 1560—1390 см^{-1} разложен на четыре компоненты: 1455 см^{-1} отвечает δCH_3 , 1466 и 1438 см^{-1} — Ферми-резонансному дублету ножничных δCH_2 и обертону маятниковых $\gamma(\text{CH}_2)_n$, 1418 см^{-1} — $\delta\text{C}^\alpha\text{H}_2$ в $\text{H}_2\text{C}^\alpha=\text{CHR}$.

Для количественного определения общей ненасыщенности по КР-спектрам требуется калибровочная калибровка отношения общей интегральной интенсивности сложной полосы С=C-колебаний в интервале 1690—1630 см^{-1} к интегральной интенсивности полосы деформационных $\text{CH}_{2,3}$ -колебаний ~1440 см^{-1} либо крутильных CH_2 -колебаний ~1300 см^{-1} (в качестве условного внутреннего эталона интенсивности для СЖУ ФТ первая более предпочтительна в силу интегрирования сигналов всех углеводородов, определенности базовой линии и большей интенсивности). Общее интегрирование контура без учета различий сечений рассеяния полос валентных С=C-колебаний концевых и внутренних ненасыщенных групп при вариации соотношений компонентов приводит к существенному разбросу результатов. Поэтому целесообразны разложение сложного контура на три компоненты и раздельная их калибровка. Соотношение интенсивностей полос КР валентных С=C-колебаний (I_{CC}), приведенных к интенсивностям полос КР деформационных СН-колебаний (I_{CH}) одного атома С, для модельных олефинов с внутренней ненасыщенностью и концевой ненасыщенностью (α -олефинов) в среднем различается в ~1.36 раза (рис. 2). Следовательно, определение общей ненасыщенности на основе экстраполяции калибровки по полосе мономера α -олефина на общую площадь всех полос С=C-колебаний (например, методом добавок α -олефина к СЖУ ФТ или при контроле полимеризации по известной количественной подаче мономера) может приводить к отклонениям до 30 % и более. Другим источником ошибок могут служить отличия спектральных свойств олефинов с ненасыщенностью во втором положении (β -олефинов). Анализ рис. 2 показывает, что приведенные

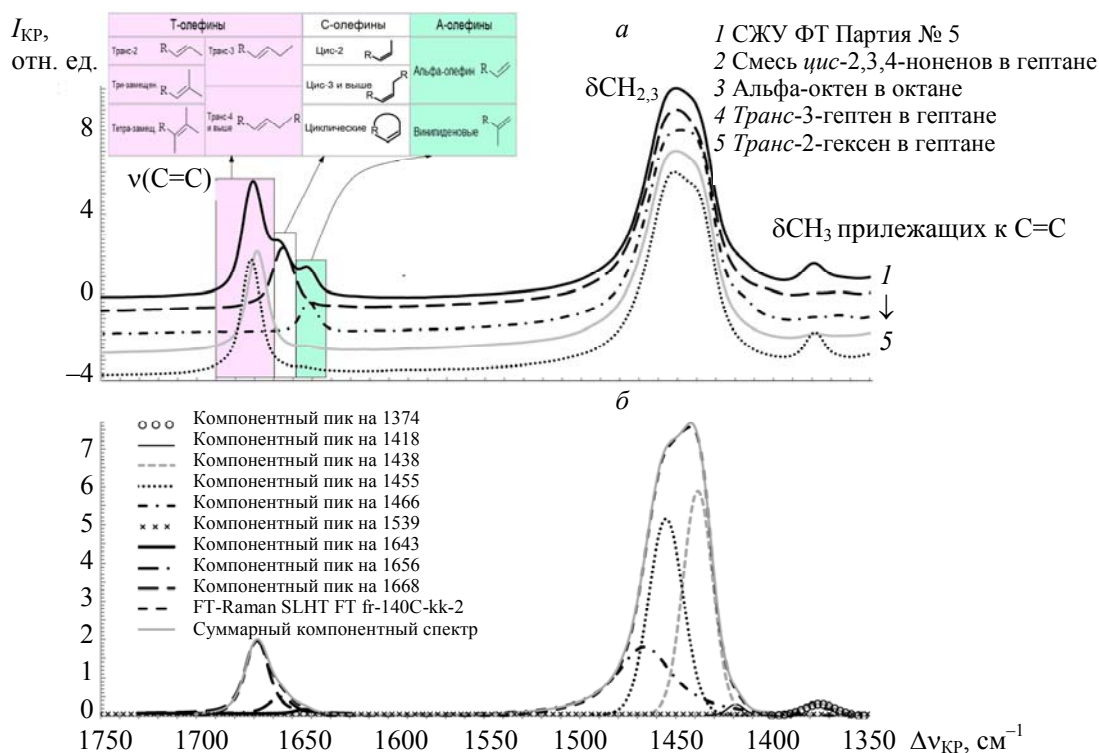


Рис. 1. КР-спектры СЖУ ФТ (фракция нк—140 °С) и модельных смесей А-, С-, Т-олефинов в парафинах, аппроксимирующих КР-спектры СЖУ ФТ (а); Т-олефины — высокочастотная группа (*транс*-конфигурации во втором и выше положениях от начала цепи, три-, тетразамещенные и другие олефины); С-олефины — среднечастотная группа (*цис*- и циклические олефины $C > 5$); А-олефины — низкочастотная группа (α -олефины, концевые ненасыщенности и ненасыщенность винилиденового типа); б — разложение на компоненты спектра КР СЖУ ФТ фракции 140°С—кк

интенсивности КР-полос олефинов групп Т и С внутренних ненасыщенностей существенно отличаются от средних значений концевых ненасыщенностей олефинов группы А и при фиксированном положении $\text{C}=\text{C}$ -связи в гомологичном ряду до С18 практически инвариантны к длине алифатической цепи, что хорошо заметно в ряду α -олефинов. Для группы А зависимость отношения интенсивностей $\delta\text{CH}_{2,3}$ -референтных полос $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ к интенсивностям $\nu(\text{C}=\text{C})$ полос от количества атомов углерода в интервале до С18 линейная с высокой достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9995$. Это согласуется с данными [14, 15], где изменения спектральных характеристик различных полос относительно интенсивности полосы $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ имеют монотонный характер при изменении $1/n$ в гомологичном ряду парафинов и скачкообразно изменяются при числе атомов С выше 17. В то же время при смещениях $\text{C}=\text{C}$ -связи из первого во второе положение ее интенсивность практически не возрастает, а из второго в третье положение вырастает очень заметно; при этом в четвертом положении (возможно и выше¹) дополнительное увеличение уже невелико. Более адекватное СЖУ представление приведенных интенсивностей (рис. 2) возможно в модельной смеси олефина с парафином, но, поскольку половина олефинов имелась в наличии только в виде спектров, хранящихся на магнитных носителях, сравнение приведенных интенсивностей проводилось на спектрах индивидуальных олефинов.

Ненасыщенность в β -положении имеет гибридные спектральные свойства, как у группы три- и тетразамещенных олефинов: по приведенной интенсивности полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ слабее внутренних и близки к группе А, но по частоте имеют сходство с внутренними связями групп Т или С в соответствии со своей стереоизомерией. Три- и тетразамещенные олефины в группе С исследованы в виде циклических соединений с числом атомов углерода > 5 . Сильное перекрытие полос внутри группы Т не по-

¹ Соотношения приведенных интенсивностей КР, измеренные по цифровым КР-спектрам [10] в *цис*- и *транс*-полиоктенамерах, где одна двойная связь приходится на восемь CH_2 -групп, оказались близки к значениям для октенов с внутренней ненасыщенностью.

зволяет выделить β -, три- и тетразамещенные олефины (в дальнейшем группа T_2 -олефинов) путем разложения перекрывающихся контуров. Однако наличие дополнительной спектральной особенности позволяет учесть долю T_2 -олефинов и количественно оценить степень уменьшения суммарной интенсивности полос внутренних ненасыщенностей. Эта дополнительная особенность T_2 -олефинов состоит в существенно более высокой интенсивности полосы 1380 см^{-1} деформационных CH_3 -колебаний при $\text{C}=\text{C}$ -связи, чем обычно у этой полосы асимметричных деформационных колебаний алифатических CH_3 -групп, мало активных в КР, что использовано для автокоррекции калибровочных графиков (обратной связи самонастраиваемой модели). Небольшая величина базы для отсчета роста интенсивности полосы 1380 см^{-1} в отсутствие $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-R}$ определялась по спектрам гидрированных СЖУ ФТ и адекватных по соотношению CH_3/CH_2 -групп смесей парафинов-изопарафинов.

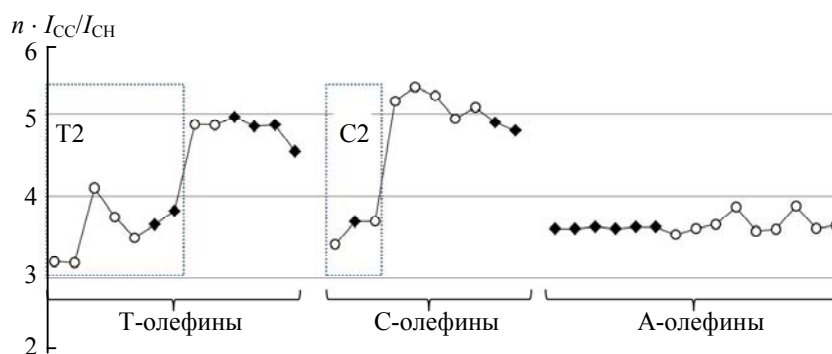


Рис. 2. Отношение интенсивности полосы КР валентных $\text{C}=\text{C}$ -колебаний к интенсивности полосы деформационных $\text{CH}_{2,3}$ -колебаний для n атомов углерода, приведенных на один атом углерода (за исключением четвертичных атомов C без CH -связей в три- и тетразамещенных $\text{C}=\text{C}$) у различных олефинов; данные из электронной коллекции КР-спектров (○); образцы, использованные для наборов калибровочных растворов (◆)

Кроме того, β -*цис*-, β -*транс*-, три- и тетразамещенные олефины отличаются от других *цис*- и *транс*-олефинов с внутренними ненасыщенностями в третьем и выше положениях несколько более высокой частотой, но спектрально не разрешаемым максимумом полосы валентных $\text{C}=\text{C}$ -колебаний, что хорошо видно по полосам Т-группы (рис. 1). В силу существенно меньшего содержания *цис*-ненасыщенности по сравнению с энергетически предпочтительной в большинстве случаев *транс*-ненасыщенностью определение доли β -*цис*- в других *цис*-олефинах по полосе $\sim 1370\text{ см}^{-1}$ (с ее отделением от 1380 см^{-1} путем разложения) не проводилось из-за несущественного увеличения точности по отношению к возрастающей сложности процедур. Вместо этого готовились эквиволярные калибровочные смеси β -*цис*- с *цис*-3- и *цис*-4-олефинами в парафинах.

Разложение сложного контура полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ на три компоненты сверткой функций Гаусса и Лоренца (рис. 1) обеспечивает хорошую аппроксимацию с относительным среднеквадратичным отклонением $< 0.1\%$ общей площади. Полученные в результате разложения контуров валентных $\text{C}=\text{C}$ -колебаний в спектрах СЖУ ФТ три компоненты сопоставлены с полосами $\nu(\text{C}=\text{C})$ КР-спектра индивидуальных модельных олефинов и их парафиновых растворов. Полуширины С-, Т- и А-компонентов разложения СЖУ ФТ превосходят полуширины полос $\text{C}=\text{C}$ -колебаний индивидуальных *цис*-, *транс*- и α -олефинов. Компоненты разложения, отвечающие С- и Т-формам, по полуширине хорошо описываются соответствующими бинарными смесями (*цис*-2+*цис*-3)- и (*транс*-2+*транс*-3)-олефинов.

Установлено, что для составления минимально сложных модельных смесей, адекватных по спектральным свойствам СЖУ ФТ, необходимо выбрать пять типов олефинов, которые по массе соответствуют средней по фракции и имеют ненасыщенность в первом положении, *цис*- и *транс*-ненасыщенность во втором, третьем или выше положениях.

Высокая интенсивность полос деформационных CH_3 -колебаний при $\text{C}=\text{C}$ -связи позволяет оценить долю T_2 -олефинов в Т-компоненте разложения с использованием соотношения для доли β олефинов (P_2):

$$P_2 = \frac{(i_{1380}^{\max(\text{СЖУ})} - I_{1380}^{\max(\text{транс-3})}) / (i_{1670}^{\max(\text{СЖУ})} - I_{1670}^{\max(\text{транс-3})})}{(I_{1380}^{\max(\text{транс-2})} - I_{1380}^{\max(\text{транс-3})}) / (i_{1670}^{\max(\text{транс-2})} - I_{1670}^{\max(\text{транс-3})})}, \quad (1)$$

где I_{1380}^{\max} и I_{1670}^{\max} — интенсивности в максимумах полос ~ 1380 и ~ 1670 см^{-1} ; i_{1380}^{\max} — интенсивность в максимуме, скорректированная на базовый вклад парафиновых СН_3 -групп, не сопряженных с ненасыщенной группой.

Для вычисления “чистого” вклада $\delta\text{СН}_{1380}$ сопряженных с $\text{С}=\text{С}$ -связью СН_3 -групп необходим вычет базового вклада асимметричных $\delta\text{СН}$ парафиновых СН_3 -групп, определяемый по КР-спектру полностью гидрированных СЖУ ФТ. Вычитаемый вклад при 1380 см^{-1} нормируется по полосам $\delta\text{СН}_{2,3} \sim 1450$ см^{-1} и определяется из выражения:

$$i_{1380}^{\max} = \left[\frac{I_{1380}^{\max(\text{СЖУ})} - I_{1380}^{\max(\text{гидрир.СЖУ})}}{I_{1450}^{\max(\text{СЖУ})} - I_{1450}^{\max(\text{гидрир.СЖУ})}} \right] I_{1450}^{\max(\text{СЖУ})}. \quad (2)$$

Полученные таким образом оценочные соотношения доли T_2 в СЖУ различных партий и фракций показывают достаточно широкую вариацию их содержания с колебаниями P_2 в пределах 0.2 — 0.7 . Вариация P_2 сопровождается не только увеличением относительной интенсивности полосы 1380 см^{-1} , но и коррелирующим высокочастотным сдвигом максимума полосы $\nu(\text{С}=\text{С})$ от 1670 к 1673 см^{-1} .

Образцы олефинов, гистограммы которых показаны на рис. 2, использованы для приготовления четырех наборов калибровочных растворов в парафинах в широком диапазоне концентраций. В качестве единиц измерения концентрации в разработанной лабораторной методике взяты не только массовые проценты, но и количества $\text{С}=\text{С}$ -связей на 100 атомов углерода. Данные единицы легко могут быть пересчитаны в массовые, объемные проценты и йодные числа. Преимущество таких единиц измерения — универсальность калибровки в $\text{С}=\text{С}/100\text{С}$, применимой к различным фракциям СЖУ, так как она убирает необходимость построения отдельных калибровок для различных фракций по температурам кипения (длинам цепей). Традиционные калибровки, выполненные в массовых процентах для определенной фракции, не могут быть напрямую использованы для другой фракции, что является типичным недостатком хемометрических моделей по спектрам в ближней ИК области.

На рис. 3 приведены калибровочные зависимости соотношения интенсивностей полос $\nu(\text{С}=\text{С})/\delta\text{СН}_{2,3}$ от концентрации *транс*-2-олефинов (как средняя характеристика T_2 -группы), *транс*-3- (далее T_3), смеси (*цис*-2+*цис*-3+*цис*-4)-олефинов и α -олефинов в различных парафинах, а также массовые проценты для сопоставления с данными других методов.

Алгоритм самонастройки при расчетах содержания общих олефинов ($Y = Y_A + Y_C + Y_T$) по калибровочным смесям четырех различных типов олефинов (A, C, T_2, T_3) в виде трех спектрально разрешаемых компонент достаточно прост. После регистрации КР-спектра СЖУ ФТ выполняется измерение интегральных интенсивностей полос валентных $\text{С}=\text{С}$ ($I_{\text{CC}}, 1710$ — 1610 см^{-1}) и деформационных $\text{СН}_{2,3}$ -колебаний ($I_{\text{CH}}, 1560$ — 1390 см^{-1}) и вычисление $I_{\text{CC}}/I_{\text{CH}}$. Далее контур полосы валентных $\text{С}=\text{С}$ -колебаний раскладывается на компоненты $A+C+T$, определяются проценты площадей S_A, S_C, S_T каждой компоненты в общей площади полосы $\nu(\text{С}=\text{С})$ и аргументы $X_{A,C,T} = (S_{A,C,T}/100) (I_{\text{CC}}/I_{\text{CH}})$ для мо-

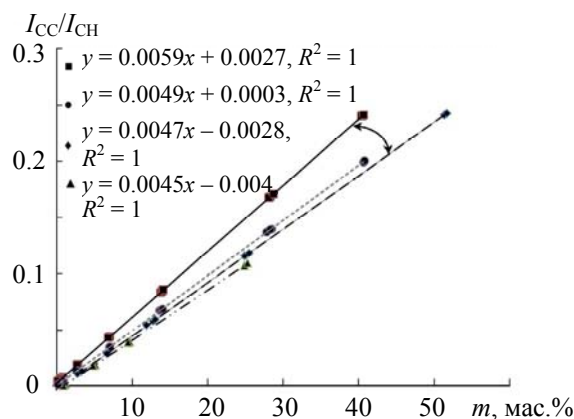


Рис. 3. Зависимости соотношений интенсивностей $I_{\text{CC}}/I_{\text{CH}}$ от массовой доли m парафиновых растворов *транс*-3- (■), *транс*-2-олефинов (◆), 1-октена (▲) и смеси 2-, 3- и 4-*цис*-ноненов (●)

дельных калибровок. Из калибровочных уравнений вида $Y = kX$ (для удобства сопоставления рис. 2 и 3 показаны обратные зависимости относительных интенсивностей y от концентрации x) определяется содержание олефинов А- и С-группы. Для корректного определения Т-группы используется коэффициент P_2 и вычисляется содержание Т-олефинов

$$Y_T = (k_{T3} + P_2(k_{T2} - k_{T3}))X_T.$$

Единицы измерения могут быть как традиционными в виде концентраций олефинов, так и характеризующими степень ненасыщенности ($C=C/100C$). В последнем случае их легко перевести в йодную шкалу, а также можно использовать для различных фракций углеводородов с числом атомов $C < 18$. Соотношения интенсивностей ν_{CH_3}/ν_{CH_2} во всех фракциях до $140^\circ C$ варьировались меньше ($< 8\%$), чем при их сопоставлении с высококипящими фракциями. Выше $C18$ в калибровках нужно учитывать уменьшение доли изопарафинов, спектральные изменения Ферми-резонансного дублета ножничных и ИК-активного обертона крутильных CH_2 -колебаний ($2 \times 720 \text{ см}^{-1}$) в контуре деформационных $CH_{2,3}$ -колебаний вследствие агрегатных изменений межмолекулярных взаимодействий.

Измерены 11 партий СЖУ ФТ при повторениях измерений от трех до восьми раз в различное время для каждой партии. Сравнение результатов проведено с показателями точности метода многомерной газовой хроматографии по ASTM D6835 (Reformulyzer, табл. 2). По критерию Стьюдента

$$t_m = |\theta_m| / \sqrt{S_{c,m}^2 / L + \Delta_{0,m}^2 / 3.8} \quad (3)$$

(θ_m — расхождение результатов измерений X_m , полученных разными методами; $S_{c,m}$ — СКО результатов двух сравниваемых методов; $S_{r,m}$ — характеристика погрешности испытуемого метода; $\Delta_{0,m}$ — установленная характеристика погрешности результатов анализа по методике сравнения) t_m должно быть меньше $t_{\text{табл}}$ (при $f = 2-7$, $P = 0.95$) [16].

Среднее расхождение $|\theta_m| = 0.99$. Данные в табл. 2 показывают отсутствие статистически значимых различий между двумя методами. Стандартное отклонение повторяемости для семи партий СЖУ ФТ ($W = 7$), измеренных на Фурье-КР-спектрометре (S_r или S_R)²:

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{W} \sum_{w=1}^w \frac{\sum_{i=1}^{N'} (X_{w,i} - X_{w,i})^2}{N' - 1}} = 0.74 \text{ мас.}\% \quad (4)$$

Относительная стандартная ошибка измерений общего содержания олефинов в диапазоне 40—60 мас.% методом КР составляет $\leq 1.5\%$ (точность КР несколько выше, чем ASTM D6835). Наряду с исходными партиями анализировались остаточные олефины в процессах гидрирования и гидроформилирования. Относительная ошибка КР-измерений, % (в середине диапазона, мас. %): ~ 5 (2.5—10), ~ 2.5 (10—40) и ~ 1.5 (40—60); относительная ошибка по ASTM D 5134: ~ 8 (1—10) и ~ 5 (10—40). Относительная ошибка по ASTM D 1319, % (при содержании олефинов, об.%): ~ 10 (15), ~ 8 (20), ~ 7.2 (25). Сходимость в стандартном методе определения йодного числа светлых нефтепродуктов по ГОСТ 2070-82 (методы А и Б) в одной лаборатории на одной и той же пробе нефтепродукта не превышает 10 % от меньшего результата по методу А и 15 % по методу Б. В настоящее время тестируется новый метод ASTM WK34260 по применению КР-спектроскопии для определения олефинов в бензинах: при содержании олефинов 7 % абсолютная точность метода 0.5 %, при 25 % — 1.0 % [17].

Т а б л и ц а 2. Содержание общих олефинов в СЖУ ФТ по данным КР и ASTM D6835

Образец	КР		Reformulyzer M3		Расхождение $ \theta_m $	t_m^{max}	$t_{\text{табл}}$ ($f = 2-7$, $P = 0.95$)	Правильность ($t_m < t_{\text{табл}}$)
	X_m	$S_{r,m}$	X_m	$\Delta_{0,m}$				
Партия №5	55.68	0.49	56.08	0.83	0.40	0.78	2.37	+
Партия №5Na	56.13	0.78	56.32	0.83	0.19	0.34	2.37	+
Партия №6	50.73	1.34	52.26	0.80	1.53	2.23	2.45	+
Партия №7	52.23	1.17	52.42	0.80	0.19	0.30	2.37	+
Партия №7Na	51.43	0.78	53.12	0.81	1.69	2.29	2.37	+
Партия №8	58.01	0.50	55.98	0.83	2.03	2.87	3.18	+
Партия №9	50.82	1.06	—	0.79	—	—	—	—
Партия №10	49.62	0.47	50.52	0.83	0.90	1.84	4.30	+

² Данная точность получена на Фурье-КР-спектрометре 2003 г. выпуска, на современном КР-спектрометре DXR прецизионность единичных измерений существенно выше.

Следовательно, предложенный нами способ [18] определения олефинов с применением КР-спектроскопии превосходит по точности существующие методы анализа олефинов.

Заключение. Разработанная методика позволяет определять по КР-спектрам три основных типа олефинов и долю *транс*-β-, три- и тетразамещенных олефинов в группе Т-олефинов, а также общие олефины с относительной ошибкой ~5 % в середине диапазона 2.5—10 мас.%, ~2.5 % в середине диапазона 10—40 мас.% и ~1.5 % в середине диапазона 40—60 мас.%. Самонастройка модели путем вычисления доли спектрально не разрешаемых С=С компонент по интенсивности сопряженных метильных групп обеспечила повышение ее точности. По повторяемости для одной лаборатории точность метода превосходит стандартные методы (ASTM D1319, D6839, D5134, ГОСТ 2070). Для калибровки метода достаточно пяти типов модельных растворов олефинов в парафинах. Единицы измерения С=С/100С позволяют переводить данные в йодную шкалу и унифицировать калибровочную модель для различных фракций независимо от массы (длины цепи) углеводородов. Правильность и надежность методики подтверждена параллельным сличением данных с известным методом. Метод позволяет как проводить измерения в условиях лаборатории, так и удаленно контролировать процессы и продуктопроводы через оптоволоконные кабели.

- [1] **P. Chabot, M. Simpson, F. Melas.** Special Report, Instrumentation & Analytics. ABB Review (2006) 54—60
- [2] Strategies for Achieving Optimal Gasoline Blending; https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/case-studies/WhitePaper_Valero_OptimizedGasolineBlending.pdf (дата обращения 27.12.2018)
- [3] **А. Х. Купцов, О. Г. Карчевская, Т. Е. Крон, Е. В. Жмаева.** Нефтяное хозяйство, № 10 (2016) 125—127
- [4] **D. L. Gerrard.** In “Analytical Raman Spectroscopy Chemical analysis”, **114**, Eds. J. G. Grasselli, B. J. Bulkin, Ch. 9, New York, John Wiley & Sons Inc. (1991)
- [5] **А. Л. Лапидус, О. Л. Елисеев.** Газохимия, № 1 (2008) 26—30
- [6] **X. Zhang, X. Qi, M. Zou, J. Wu.** J. Raman Spectrosc., **43**, N 10 (2012) 1487—1491
- [7] **K. M. Tan, I. Barman, N. C. Dingari, G. P. Singh, T. F. Chia, W. L. Tok.** Anal. Chem., **85**, N 3 (2013) 1846—1851
- [8] **Rory H. Uibel, Robert E. Benner, Eric R. Jacobsen, Lee M. Smith.** Methods for Determining Olefin Concentrations in Olefin-Containing Fuels, US Patent N 7973926 B1 (2011)
- [9] **J. A. Ardila, F. L. F. Soares, M. A. S. Farias, R. L. Carneiro.** Anal. Lett., **50**, N 7 (2017) 1126—1138
- [10] **A. H. Kuptsov, G. N. Zhizhin.** Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers, Amsterdam, Elsevier Science (1998) 581
- [11] Elsevier FT-Raman and FT-IR Polymer Database for ACD/Labs; https://www.acdlabs.com/products/dbs/ir_raman_db/ (дата обращения 27.12.2018)
- [12] **А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин.** Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров, Москва, Техносфера (2013)
- [13] **G. Socrates.** Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts, 3rd ed., John Wiley & Sons Ltd (2001) 68—78
- [14] **Ю. В. Шемуратов, Е. А. Сагитова, К. А. Прохоров, Г. Ю. Николаева, П. П. Пашинин.** В Сб. научн. тр. “Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение”, Тверь, Тверской гос. ун-т, вып. 15 (2009) 51—62
- [15] **Yu. V. Shemouratov, K. A. Prokhorov, G. Yu. Nikolaeva, P. P. Pashinin, A. A. Kovalchuk, A. N. Klyamkina, P. M. Nedorezova, K. V. Demidenok, Yu. A. Lebedev, E. M. Antipov.** Laser Phys., **18**, N 5 (2008) 554—567
- [16] РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
- [17] Raman Method Improves Olefin Measurement. Process Instruments Inc., <https://www.rdmag.com/product-release/2009/03/raman-method-improves-olefin-measurement> (дата обращения 20.07.2016 г.)
- [18] **А. Х. Купцов, Т. Е. Крон, О. Г. Карчевская, Г. А. Корнеева.** Способ определения содержания олефинов в синтетических жидких углеводородах, полученных по методу Фишера-Тропша (варианты), патент РФ № 2581191 (2016)